

DIALOG(R)File 347:JAPIO  
(c) 1999 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

04931675

WATER REPELLANT COMPOSITION, WATER REPELLANT ARTICLE, AND METHOD OF  
TREATMENT FOR WATER REPELLENCY

PUB. NO.: 07-224275 [JP 7224275 A]

PUBLISHED: August 22, 1995 (19950822)

INVENTOR(s): DEJIMA HIROSHI

HISHIGE TAKAOMI

AOYANAGI MUNEO

APPLICANT(s): KAO CORP [000091] (A Japanese Company or Corporation), JP  
(Japan)

APPL. NO.: 06-018387 [JP 9418387]

FILED: February 15, 1994 (19940215)

#### ABSTRACT

PURPOSE: To provide a water repellant composition which is excellent in imparting long-lasting water repellency to an object without making a stain thereon; to provide a water repellant article containing the composition; and to provide a treating method for water repellency in which the article is used.

CONSTITUTION: This composition comprises 0.1-5wt.% fluororesin, 90-99.8wt.% 1-3C alcohol, and 0.1-5wt.% carboxylic acid ester, the fluororesin having a water repellency of 90 points or higher in a water repellency test (spraying method) conducted in accordance with JIS-L-1092. This article comprises a container filled with the composition and provided with a device for spraying the contents outward. This method comprises using the water repellant article.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-224275

(43) 公開日 平成7年(1995)8月22日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 K 3/18	1 0 2			
D 0 6 M 15/277				
23/06				
// C 0 9 D 127/12	P F H			

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平6-18387

(22) 出願日 平成6年(1994)2月15日

(71) 出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72) 発明者 出島 博

和歌山県和歌山市湊1-1

(72) 発明者 日茂 貴臣

和歌山県和歌山市西浜1450

(72) 発明者 青柳 宗郎

和歌山県和歌山市湊1-1

(74) 代理人 弁理士 古谷 馨 (外3名)

(54) 【発明の名称】 撥水剤組成物及び撥水剤物品並びに撥水処理方法

(57) 【要約】

【目的】 撥水処理にあたり、撥水効果が優れその持続性が高く且つ処理対象物にシミ残りが無い撥水剤組成物及び該撥水剤組成物を含有する撥水剤物品並びに該撥水剤物品を使用する撥水処理方法を提供する。

【構成】 JIS-L-1092規定の方法に従い、撥水試験（スプレー法）を行った場合において、90点以上の撥水性が得られるようなフッ素樹脂 0.1～5重量%、炭素数1～3のアルコール90～99.8重量%及びカルボン酸エステル0.1～5重量%を含有する撥水剤組成物。この撥水剤組成物を、その内部に充填した液体をその外部へ噴霧する装置を具備した容器の中へ、充填してなる撥水剤物品。この撥水剤物品を使用する撥水処理方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記条件を満足するフッ素樹脂（以下(a)成分と言う）0.1～5重量%、炭素数1～3のアルコール（以下(b)成分と言う）90～99.8重量%及びカルボン酸エステル（以下(c)成分と言う）0.1～5重量%を含有することを特徴とする撥水剤組成物。

## 条件

エタノールに対し1重量%の(a)成分を添加して得られた組成物中へ、JIS-L-1096規定の6.23.1のA法（但し、乾燥方法はドリップ乾燥とする）に従い、前処理したポリエステル布を浸漬し、ついで20℃、65%相対湿度の環境下24時間乾燥させたポリエステル布について、JIS-L-1092規定の方法に従い、撥水試験（スプレー法）を行った場合において、90点以上の撥水性が得られること。

【請求項2】 (b)成分がエタノールである請求項1記載の撥水剤組成物。

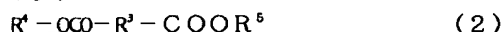
【請求項3】 (c)成分のカルボン酸エステルが一般式(1)で表わされる化合物、一般式(2)で表わされる化合物又はこれらの混合物である請求項1又は2記載の撥水剤組成物。



〔式中、

$R^1$ ：ヒドロキシル基、アセチル基、炭素数2～22のアシロキシ基もしくはアリール基で置換していてもよい、直鎖もしくは分岐鎖の炭素数1～20のアルキル基もしくはアルケニル基を示すか、又はヒドロキシル基、アセチル基、炭素数2～22のアシロキシ基もしくは炭素数1～20のアルキル基あるいはアルケニル基で置換していてもよいアリール基を示す。

$R^2$ ：ヒドロキシル基で置換していてもよい、直鎖もしくは分岐鎖の炭素数1～20のアルキル基を示すか、又はヒドロキシル基もしくは炭素数1～20のアルキル基あるいはアルケニル基で置換していてもよいアリール基を示す。〕



〔式中、

$R^3$ ：ヒドロキシル基、アセチル基、炭素数2～22のアシロキシ基もしくはアリール基で置換していてもよい、直鎖もしくは分岐鎖の炭素数1～20のアルキレン基を示すか、又はヒドロキシル基、アセチル基、炭素数2～22のアシロキシ基もしくは炭素数1～20のアルキル基あるいはアルケニル基で置換していてもよいフェニレン基を示す。

$R^4$ 、 $R^5$ ：同一又は異なって、ヒドロキシル基、アリール基もしくは炭素数2～20のアルキルオキシカルボニル基で置換していてもよい、直鎖もしくは分岐鎖の炭素数1～20のアルキル基もしくはアルケニル基を示すか、又はヒドロキシル基、炭素数2～20のアルキルオキシカルボニル基もしくは炭素数1～20のアルキル基あるいはアルケニル基で置換していてもよいアリール基を示す。〕

【請求項4】 請求項1～3のいずれかの項記載の撥水剤組成物を、その内部に充填した液体をその外部へ噴霧する装置を具備した容器の中へ、充填してなる撥水剤物品。

【請求項5】 請求項4記載の撥水剤物品を使用し、請求項1～3のいずれかの項記載の撥水剤組成物を、撥水処理されるべき対象物に対し噴霧することを特徴とする撥水処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は撥水剤組成物及び撥水剤物品並びに撥水処理方法に関し、さらに詳しくは、撥水性能が良好で、その持続性が高く、撥水処理時の不快臭の発生が抑制され、かつ撥水処理時のむらづき、シミが抑制された撥水剤組成物及び撥水剤物品並びに撥水処理方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】分子内にパーフルオロアルキル基又はフルオロアルキル基を含有する重合可能な単量体の重合物、又はこの単量体と他種の重合可能な単量体との共重合物からなるフッ素系撥水剤は、撥水処理される対象物、例えば繊維織物に対し、単位重量繊維当たり0.05～2%o.w.f (on the weight of fabrics)という比較的少量で優れた撥水効果、更には防汚効果を発揮するものであり、繊維織物を初めとして、皮革、インテリア、建材等の表面処理加工剤として近年注目されている。

【0003】しかしながら、フッ素系撥水剤を含有したエアゾールを衣料等に吹きつけたり、又は該撥水剤を塩素系溶剤（ジクロロエタン、1,1,1-トリクロロエタン、S-テトラクロロジフルオロエタン、1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタン等）や、これらの塩素系溶剤に1価もしくは2価のアルコールを添加した混合溶剤、又は石油系溶剤（ミネラルターベン油等）に溶解させた液を布に塗布すると、撥水処理された後の衣料等が黒、紺色等の濃い色彩を有する場合には、白いシミが目立ち外観を著しく損なうという問題があった。また、これらの撥水剤では撥水処理直後の撥水性は十分に認められるものの、その効果の持続性が劣るため、衣料等にたびたび撥水処理しなければならないという問題があった。

【0004】従って、本発明が解決しようとする課題は、撥水処理にあたり、撥水効果が優れ、その持続性が高く、且つ処理対象物にシミ残りが無い撥水剤組成物及び該撥水剤組成物を含有する撥水剤物品並びに該撥水剤物品を使用する撥水処理方法を提供することである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討した結果、特定の組成物を使用することにより、さらにはこの組成物を撥水処理される

べき対象物に噴霧することにより、上記目的を達成し得ることを見出し本発明を完成するに至った。

【0006】即ち、本発明は、下記条件を満足するフッ素樹脂（以下(a)成分と言う）0.1～5重量%、炭素数1～3のアルコール（以下(b)成分と言う）90～99.8重量%及びカルボン酸エステル（以下(c)成分と言う）0.1～5重量%を含有することを特徴とする撥水剤組成物を提供するものである。

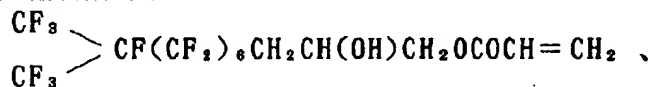
#### 条件

エタノールに対し1重量%の(a)成分を添加して得られた組成物中へ、JIS-L-1096規定の6.23.1のA法（但し、乾燥方法はドリップ乾燥とする）に従い、前処理したポリエステル布を浸漬し、ついで20°C、65%相対湿度の環境下24時間乾燥させたポリエステル布について、JIS-L-1092規定の方法に従い、撥水試験（スプレー法）を行った場合において、90点以上の撥水性が得られること。

【0007】さらに本発明は、該撥水剤組成物を、その内部に充填した液体をその外部へ噴霧する装置を具備した容器の中へ、充填してなる撥水剤物品を提供するものである。そしてさらに本発明は、該撥水剤物品を使用し、上記撥水剤組成物を、撥水处理されるべき対象物に対し噴霧することを特徴とする撥水处理方法を提供するものである。

【0008】以下、本発明について詳細に説明する。

〔撥水剤組成物〕本発明の撥水剤組成物において使用さ\*



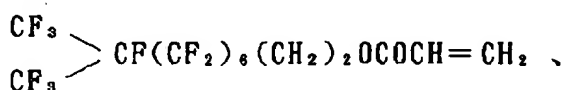
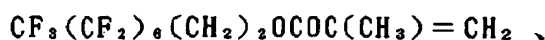
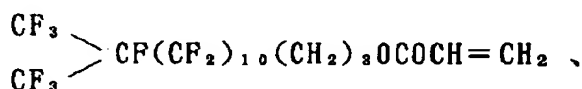
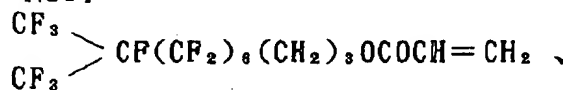
【0012】のような炭素数3～20のパーフルオロアルキル基を含むアクリレート又はメタクリレートで代表される不飽和エステル類（以下、フッ素基含有モノマーと言う）の重合体、又はこのようなフッ素基含有モノマーと重合し得る化合物（但し、フッ素含有基を有さない化合物。以下、共重合モノマーと言う）の一種又は二種以上との共重合体等が挙げられる。この場合、共重合モノマーとしては、例えばエチレン、酢酸ビニル、弗化ビニル、塩化ビニル、ハロゲン化ビニリデン、アクリロニトリル、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-メチルスチレン、アクリル酸とそのアルキルエステル、メタアクリル酸とそのアルキルエステル、アクリルアミド、メタアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、メチロール化ジアセトンアクリルアミド又はメタアクリルアミド、ビニルアルキルエーテル、ビニルアルキルケトン、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン、グリシジルアクリレート、ベンジルメタアクリレート、シクロヘキシルメタアクリレート、無水マレイン酸等が例示される。

【0013】この場合において、フッ素基含有モノマー

\*れる(a)成分は上記の条件を満足するフッ素樹脂であり、上記の条件を満たさないフッ素樹脂では、処理物に良好な撥水性を付与することができない。本発明の(a)成分として用いられるフッ素樹脂としては、例えば  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_1\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、

【0009】

【化1】



20 【0010】 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_2)_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ 、

【0011】

【化2】

と共重合モノマーとの反応モル比は、フッ素基含有モノマー/共重合モノマー=100/0～20/80が好ましく、100/0～50/50が特に好ましい。この比率が20/80を下廻る場合には、撥水剤組成物において本発明が所望する水準の撥水効果は得られない。

【0014】本発明において使用される(a)成分の製造方法は種々の重合反応の方式や条件を任意に選択でき、塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合、放射線重合、光重合等、各種重合方式のいずれをも採用できる。例えばフッ素基含有モノマー又はフッ素基含有モノマーと共重合モノマーの混合物（以下、フッ素基含有モノマー等と言う）を界面活性剤等の存在下に水に乳化させ攪拌下に重合させる方法、又はフッ素基含有モノマー等を適当な有機溶媒に溶かし、重合開始剤（過酸化化物、アゾ化合物のような重合開始剤又は放射線等）の作用により、溶液重合させる方法等が採用し得る。

【0015】(a)成分として使用されるフッ素樹脂の分子量は500～1,000,000が好ましく、500～100,000が特に好ましい。(a)成分として使用され得る市販のフッ

素樹脂として、DEFENSA MCF-312、DEFENSA MCF-323 (大日本インキ化学工業(株)製登録商標)等が挙げられる。

【0016】本発明の撥水剤組成物中の(a)成分の配合量は0.1~5重量%である。(a)成分の配合量が0.1重量%未満では得られる撥水剤組成物において、本発明が所望する水準の撥水性が達成されず、一方、配合量が5重量%を越えても撥水性の大幅な効果向上がみられず、経済的な観点より好ましくない。本発明の撥水剤組成物中の(a)成分の配合量はより好ましくは0.2~3重量%である。

【0017】本発明の撥水剤組成物において使用される(b)成分は、炭素数1~3のアルコールであるが、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、エチレングリコール、プロピレングリコール等が例示される。この中でもエタノール、イソプロパノールがシミ残り抑制の点で好ましく、エタノールが特に好ましい。本発明の撥水剤組成物中の(b)成分の配合量は90~99.8重量%、より好ましくは94~99.6重量%である。(b)成分の配合量が90重量%未満では経済的な観点から好ましくなく、99.8重量%より多いと本発明が所望する水準の撥水性が達成されない。

【0018】本発明の撥水剤組成物の(c)成分として使用されるカルボン酸エステルとしては、下記一般式(1)で表わされる化合物、一般式(2)で表わされる化合物又はこれらの混合物が挙げられる。



〔式中、 $R^1$ : ヒドロキシル基、アセチル基、炭素数2~22のアシロキシ基もしくはアリール基で置換していてもよい、直鎖もしくは分岐鎖の炭素数1~20のアルキル基もしくはアルケニル基を示すか、又はヒドロキシル基、アセチル基、炭素数2~22のアシロキシ基もしくは炭素数1~20のアルキル基あるいはアルケニル基で置換していてもよいアリール基を示す。〕

$R^2$ : ヒドロキシル基で置換していてもよい、直鎖もしくは分岐鎖の炭素数1~20のアルキル基を示すか、又はヒドロキシル基もしくは炭素数1~20のアルキル基あるいはアルケニル基で置換していてもよいアリール基を示す。〕



〔式中、 $R^1$ : ヒドロキシル基、アセチル基、炭素数2~22のアシロキシル基もしくはアリール基で置換していてもよい、直鎖もしくは分岐鎖の炭素数1~20のアルキレン基を示すか、又はヒドロキシル基、アセチル基、炭素数2~22のアシロキシ基もしくは炭素数1~20のアルキル基あるいはアルケニル基で置換していてもよいフェニレン基を示す。〕

$R^1$ 、 $R^3$ : 同一又は異なって、ヒドロキシル基、アリール基もしくは炭素数2~20のアルキルオキシカルボニル基で置換していてもよい、直鎖もしくは分岐鎖の炭素数1

~20のアルキル基もしくはアルケニル基を示すか、又はヒドロキシル基、炭素数2~20のアルキルオキシカルボニル基もしくは炭素数1~20のアルキル基あるいはアルケニル基で置換していてもよいアリール基を示す。〕  
一般式(1)で表わされる化合物において $R^1$ 基の例示として次のものが挙げられる。

【0019】・直鎖又は分岐鎖の炭素数1、5、11、17のアルキル基又はアルケニル基

・ヒドロキシメチル、ヒドロキシエチル、ヒドロキシベンチル、ジヒドロキシベンチル、ヒドロキシデシル、ジヒドロキシデシル、ヒドロキシヘプタデシル、ジヒドロキシヘプタデシル等の基

・アセチル基で置換した、直鎖又は分岐鎖の炭素数1、5、11、17のアルキル基又はアルケニル基

・直鎖又は分岐鎖の炭素数2~22のアシロキシ基で置換した、直鎖又は分岐鎖の炭素数1、5、11、17のアルキル基又はアルケニル基

・直鎖又は分岐鎖の炭素数1~20のアルキル基で置換(モノ置換又はジ置換)したフェニル基を有する、直鎖又は分岐鎖の炭素数1、5、11、17のアルキル基又はアルケニル基

・ヒドロキシメチル、ヒドロキシエチル、ヒドロキシベンチル、ジヒドロキシベンチル、ヒドロキシデシル、ジヒドロキシデシル、ヒドロキシヘプタデシル、ジヒドロキシヘプタデシル基で置換(モノ置換又はジ置換)したフェニル基を有する、直鎖又は分岐鎖の炭素数1、5、11、17のアルキル基又はアルケニル基

・直鎖又は分岐鎖の炭素数1~20のアルキル基で置換(モノ置換又はジ置換)したフェニル基

・ヒドロキシメチル、ヒドロキシエチル、ヒドロキシベンチル、ジヒドロキシベンチル、ヒドロキシデシル、ジヒドロキシデシル、ヒドロキシヘプタデシル、ジヒドロキシヘプタデシル基で置換(モノ置換又はジ置換)したフェニル基

・直鎖又は分岐鎖の炭素数2~22のアシロキシ基で置換したフェニル基

・直鎖又は分岐鎖の炭素数2~22のアシロキシ基で置換した、直鎖又は分岐鎖の炭素数1、5、11、17のアルキル基又はアルケニル基を置換基(モノ置換、ジ置換)とするフェニル基

一般式(1)で表わされる化合物において $R^2$ 基の例示として次のものが挙げられる。

【0020】・直鎖又は分岐鎖の炭素数1~4のアルキル基又はアルケニル基

・ヒドロキシメチル、ヒドロキシエチル、ヒドロキシプロピル、ジヒドロキシプロピル、ヒドロキシベンチル、ジヒドロキシベンチル、ヒドロキシデシル、ジヒドロキシデシル、ヒドロキシヘプタデシル、ジヒドロキシヘプタデシル等の基

・直鎖又は分岐鎖の炭素数1~20のアルキル基で置換

(モノ置換又はジ置換)したフェニル基

・ヒドロキシメチル、ヒドロキシエチル、ヒドロキシベンチル、ジヒドロキシベンチル、ヒドロキシデシル、ジヒドロキシデシル、ヒドロキシヘプタデシル、ジヒドロキシヘプタデシル基で置換(モノ置換又はジ置換)したフェニル基

一般式(2)で表わされる化合物においてR'基の例示として次のものが挙げられる。

【0021】・直鎖又は分岐鎖の炭素数1、2、4、7、8、11、17のアルキレン基

・ヒドロキシメチレン、ヒドロキシエチレン、ヒドロキシベンチレン、ジヒドロキシベンチレン、ヒドロキシデシレン、ジヒドロキシデシレン、ヒドロキシヘプタデシレン、ジヒドロキシヘプタデシレン等の基

・アセチル基で置換した、直鎖又は分岐鎖の炭素数1、2、4、7、8、11、17のアルキレン基

・直鎖又は分岐鎖の炭素数2～22のアシロキシ基で置換した、直鎖又は分岐鎖の炭素数1、2、4、7、8、11、17のアルキレン基

・直鎖又は分岐鎖の炭素数1～20のアルキル基で置換(モノ置換又はジ置換)したフェニル基を有する、直鎖又は分岐鎖の炭素数1、2、4、7、8、11、17のアルキレン基

・ヒドロキシメチル、ヒドロキシエチル、ヒドロキシベンチル、ジヒドロキシベンチル、ヒドロキシデシル、ジヒドロキシデシル、ヒドロキシヘプタデシル、ジヒドロキシヘプタデシル基で置換(モノ置換又はジ置換)したフェニル基を有する、直鎖又は分岐鎖の炭素数1、2、4、7、8、11、17のアルキレン基・無置換のフェニレン基

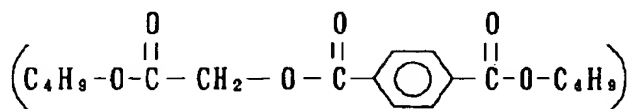
・直鎖又は分岐鎖の炭素数1～20のアルキル基で置換(モノ置換又はジ置換)したフェニレン基

・ヒドロキシメチル、ヒドロキシエチル、ヒドロキシベンチル、ジヒドロキシベンチル、ヒドロキシデシル、ジヒドロキシデシル、ヒドロキシヘプタデシル、ジヒドロキシヘプタデシル基で置換(モノ置換又はジ置換)したフェニレン基

・直鎖又は分岐鎖の炭素数2～22のアシロキシ基で置換したフェニレン基

・直鎖又は分岐鎖の炭素数2～22のアシロキシ基で置換した、直鎖又は分岐鎖の炭素数1、5、11、17のアルキル基又はアルケニル基を置換基(モノ置換、ジ置換)とするフェニレン基

\*



【0025】これらカルボン酸エステルとしてさらに好ましい例を挙げれば次のとおりである。アジピン酸ジブチル、アジピン酸ジイソブチル、アジピン酸ジヘキシル

\*一般式(2)で表わされる化合物においてR'基及びR'基の例示として次のものが挙げられる(R'基、R'基は同一でも異なっていてもよい)。

【0022】・直鎖又は分岐鎖の炭素数1～10のアルキル基又はアルケニル基

・ヒドロキシメチル、ヒドロキシエチル、ヒドロキシベンチル、ジヒドロキシベンチル、ヒドロキシデシル、ジヒドロキシデシル、ヒドロキシヘプタデシル、ジヒドロキシヘプタデシル等の基

10 ・フェニル基で置換した直鎖又は分岐鎖の炭素数1～10のアルキル基又はアルケニル基

・直鎖又は分岐鎖の炭素数1～20のアルキル基で置換(モノ置換又はジ置換)したフェニル基

・ヒドロキシメチル、ヒドロキシエチル、ヒドロキシベンチル、ジヒドロキシベンチル、ヒドロキシデシル、ジヒドロキシデシル、ヒドロキシヘプタデシル、ジヒドロキシヘプタデシル基で置換(モノ置換又はジ置換)したフェニル基

20 ・直鎖又は分岐鎖の炭素数2～20のアルキルオキシカルボニル基で置換した、直鎖又は分岐鎖の1～10のアルキル基

上記一般式(1)又は(2)で表されるカルボン酸エステルの中でも好ましい化合物を挙げれば次のとおりである。

【0023】ドデカン酸メチル、ドデカン酸エチル、ドデカン酸ブチル、オクタデカン酸メチル、オクタデカン酸エチル、オクタデカン酸ブチル、オクタデカン酸2,3-ジヒドロキシプロピル、オレイン酸メチル、オレイン酸エチル、オレイン酸ブチル、オレイン酸2,3-ジヒドロキシプロピル、アジピン酸ジブチル、アジピン酸ジイソブチル、アジピン酸ジヘキシル、アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル、アゼライン酸ジブチル、アゼライン酸ジイソブチル、アゼライン酸ジヘキシル、アゼライン酸ジ-2-エチルヘキシル、セバシン酸ジブチル、セバシン酸ジイソブチル、セバシン酸ジヘキシル、セバシン酸ジ-2-エチルヘキシル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘプチル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、フタル酸ジイソノニル、フタル酸・オクチル・デシル、フタル酸ジイソデシル、フタル酸・ブチル・ベンジル、ブチルフタリルグリコール酸ブチル

【0024】

【化3】

\*

ル、アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジヘプチル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、フタ

50

ル酸ジイソノニル、フタル酸・オクチル・デシル、フタル酸ジイソデシル、フタル酸・ブチル・ベンジル、ブチルフタルリグリコール酸ブチル。

【0026】本発明の撥水剤組成物中の(c)成分の配合量は0.1～5重量%、好ましくは0.5～3重量%である。(c)成分の配合量が0.1重量%未満の場合、本発明が所望する水準の撥水性能及びその持続性並びにシミ抑制が同時に満足されず、5重量%を超えると本発明が所望する水準の撥水性能が達成されない。

【0027】さらに本発明の撥水剤組成物中には、必要に応じて第4級アンモニウム塩、シリコーンのような柔軟剤(撥水剤組成物に対し0～5重量%)、その他香料、顔料等を添加することができる。

【0028】〔撥水剤物品〕以上説明した本発明の撥水剤組成物は、好ましくは、その内部に充填した液体をその外部へ噴霧する装置を具備した容器の中へ、充填してなる撥水剤物品の形態で撥水処理に使用される。このような本発明の撥水剤物品を用いることにより、一層、撥水処理時のむら付きを抑制し、且つ部分的に撥水処理をされる対象物に対し、極めて有効に撥水処理を行なうことができる。本発明の撥水剤物品に用いられる、内部に充填した液体を外部へ噴霧する装置を具備した容器としては、例えばエアゾル式容器、トリガー式容器又は手動式ポンプ容器等が例示される。

【0029】本発明の撥水剤組成物をエアゾル式容器に充填してなる撥水剤物品は、常法に従い、エアゾル缶に噴射剤と共に本発明の撥水剤組成物を充填することにより得られる。噴射剤としては、液化プロパン、液化ブタン及びジメチルエーテルからなる群より選ばれる少なくとも一種、又はこれらとCO<sub>2</sub>又はN<sub>2</sub>の組み合わせを使用するのが良い。噴射剤と本発明の撥水剤組成物との重量比率は、噴射剤/本発明の撥水剤組成物=3/97～50/50が好ましく、さらに好ましくは5/95～40/60である。

【0030】〔撥水処理方法〕本発明の撥水処理方法は上記の撥水剤物品を使用し、上記の撥水剤組成物を、撥水処理されるべき対象物(以下、対象物と言う)に対し噴霧し、(a)成分を対象物表面上に、むらなく塗布することにより行われる。この場合において、対象物としては特に限定されないが、例えば、繊維織物等に対し特に有利に適用できる。この他、ガラス、紙、木、皮革、毛皮、石綿、レンガ、セメント、金物及び酸化物、窯業製品、プラスチック、塗面およびブラスターなどがある。また、繊維織物としては、綿、麻、羊毛、絹などの動植物性天然繊維、ポリアミド、ポリエステル、ポリビニルアセタール、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレンの如き種々の合成繊維、レーヨン、アセテートの如き半合成繊維、ガラス繊維、アスベスト繊維の如き無機繊維、あるいはこれらの混合繊維の織物があげられる。

【0031】

【発明の効果】本発明によれば、撥水処理にあたり、撥水効果が優れ、その持続性が高く、且つ処理対象物にシミ残りが無い、撥水剤組成物及び該撥水剤組成物を含有する撥水剤物品並びに該撥水剤物品を使用する撥水処理方法を提供することができる。

【0032】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0033】実施例1～24及び比較例1～24

#### フッ素樹脂の調製

表3～7に示す組成を有する各種フッ素樹脂(a)成分を次のように調製した。重合溶媒としてメチルイソブチルケトン、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルを使用した。重合温度及び時間は40～90℃、5～20時間程度とした。得られたフッ素樹脂の分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(Gel Permeation Chromatography)により測定した。

【0034】撥水剤組成物の調製

上記の方法で得られた各種フッ素樹脂及び表3～7に示す(c)成分を、表3～7に示す(b)成分又はその他の成分に溶解又は分散させることにより撥水剤組成物を調製した。

#### 撥水剤物品の調製

エアゾル容器を使用して評価する場合、撥水剤組成物/噴射剤=80/20(重量比)となるように容器に充填した。噴射剤としては、液化プロパン/液化ブタン=50/50(重量比)の混合物を使用した。

【0035】性能評価

上記の方法で得られた本発明の撥水剤物品及び比較撥水剤物品について、以下に示す方法により撥水性及び持続性並びにシミ残りを評価した。結果を表8及び表9に示す。

(1) 撥水処理対象物の繊維織物の前処理

JIS-L-1096の6.23.1のA法に従って前処理を行った。即ち、先ず20cm×20cmの繊維織物(ポリエステル又は木綿)からなる試験片を作製した。そして洗濯機(水容量40～70リットル、回転羽根の回転速度65～90rpm、回転羽根の回転角度180～240°、脱水槽の回転速度500～720rpm、内径40～55cm)の水槽の水準線まで約40℃の水を入れ、これに1g/リットルの割合でJIS K 3371(衣料用合成洗剤)に規定の洗剤を加え、よくかき混ぜて洗剤を溶解した。浴比が40/1になるように3枚の試験片に負荷布若干枚を加えて洗濯液に投入し、自動洗濯操作(洗濯12分→排水2分→遠心脱水及びスプレー2分→給水3～5分→すすぎ2分→排水2分→遠心脱水及びスプレー2分→遠心脱水4分)を行った。すすぎに用いる水の温度も約40℃とした。洗濯後、試験片についてドリッブ乾燥を行った。即ち、試験片を脱水することなく、た

て方向が垂直になるように、数箇所をつかみ、室温で風通しのないところでつるして乾燥した。

#### (II) 撥水处理

このように前処理した試験片についてエアゾル容器又はトリガー容器を用い、試験片当り60%o.w.f となるように撥水剤組成物を試験片に20cmの距離より噴霧した。このようにして得られた試験片を20℃、65%相対湿度の環境下、24時間乾燥させた。

#### 【0036】(III) 撥水性の評価

上記で得られた試験片について、JIS L-1092規定の方法に従い、下記に示す方法で撥水性試験（スプレー法）を行ない、撥水性を評価した。

(1) 装置及び材料：装置及び材料は、次に示すものを用いた。

(a) 撥水度試験装置：図1に示す装置を用いた。尚、図1において、1はガラス漏斗、2は漏斗保持具、3は漏斗とスプレーノズルをつなぐゴムチューブ、4はスプレーノズル、5はスタンド、6は試験片、7は試験片保持枠、8は木製保持具である。また図2にスプレーノズル4の拡大図を示す。尚、図2において、(a)は正面図、(b)は底面図である。ガラス漏斗1は 250ml以上の容 \*

\* 量、スプレーノズル4は 250mlの水を25～30秒で散布できるもの、試験片保持枠7は直径 150mmの金属製のものを用いた。

(b) 水：蒸留水又はイオン交換水を用い、試験時の温度は原則として20±2℃としたが、他の場合はそのときの温度を付記した。

(2) 試験法：上記で得られた約20×20cmの試験片を3枚用い、1枚ずつ試験片保持枠7にしわを生じないように取り付け、図1に示す撥水度試験装置を用いて、スプレーノズル4の中心を保持枠の中心に一致させ、水 250mlをガラス漏斗1に入れて試験片6上に散布した（所要時間25～30秒）。

次に、保持枠7を木製保持具8から外し、その一端で水平に持ち試験片の表側を下向きにして他端を固い物に一度軽く当て、更に 180° 回し、前と同様に操作して余分の水滴を落とした。保持枠7に付けたまま試験片の湿潤状態を表1に示す判定基準に従い採点し、3回の平均値で表した（整数位まで）。

【0037】

【表1】

点 数	状 態
100	表面に湿潤や水滴の付着がないもの
90	表面に湿潤を示さないが、小さな水滴の付着を示すもの
80	表面に小さな個々の水滴状の湿潤を示すもの
70	表面の半分に湿潤を示し、小さな個々の湿潤が布を浸透する状態を示すもの
60	表面全体に湿潤を示すもの
50	裏面が全体に湿潤を示すもの

#### 【0038】(IV) 撥水性持続性の評価

(III) 撥水性の評価の(2) 試験法における「スプレーノズル4の中心を保持枠の中心に一致させ、」から「前と同様に操作して余分の水滴を落とした。」までの操作を50回繰り返したあと、(III) 記載の方法で試験片の湿潤状態を表1に示す判定基準に従い採点し、3回の平均値で表した（整数位まで）。

#### 【0039】(V) シミ残りの評価

シミ残りに関しては、黒色のウール布地に撥水剤組成物を20cmの距離より噴霧し、つり下げ風乾後シミの発生状態を表2に示した基準で判定した。

【0040】

【表2】

判定値	判 定 基 準
5	シミが残らない
4	シミが目立たない
3	僅かにシミが残っている
2	相当にシミが残っている
1	著しくシミが残っている

【0041】

【表3】



溶 水 剤 組 成 物 の 組 成												
(a) 成 分						(b) 成分		(c)成分		その他		
フッ素基含有モノマー		共重合モノマー	両モノマーのモル比	分子重	配合量 <sup>○1</sup> (重量%)	配合量 <sup>○1</sup> (重量%)		配合量 <sup>○1</sup> (重量%)		配合量 <sup>○1</sup> (重量%)		
実 施 例	1	パーフルオロオクチルエチル アクリレート <sup>○2</sup>	酢酸ビニル	80/20	3000	1.0	エタノール	98.0	7ブテン酸ジイソブチル	1.0	—	—
	2	パーフルオロオクチルエチルアクリレート	酢酸ビニル	80/20	3000	1.0	エタノール	98.0	7フルワタリルグリコール 酸ブチル <sup>○1</sup>	1.0	—	—
	3	パーフルオロオクチルエチルアクリレート	ヒドロキシエチル メタクリレート	80/20	3000	1.0	エタノール	98.0	7ブテン酸ジイソブチル	1.0	—	—
	4	パーフルオロオクチルエチルアクリレート	ヒドロキシエチル メタクリレート	80/20	3000	1.0	プロパノール	98.0	7フルワタリルグリコール 酸ブチル <sup>○1</sup>	1.0	—	—
	5	パーフルオロオクチルエチルアクリレート	ヒドロキシエチル メタクリレート	80/20	3000	1.0	エタノール	98.0	7フル酸ブチル	1.0	—	—
	6	パーフルオロオクチルエチルアクリレート	無水マレイン酸	80/20	3000	1.0	エタノール	98.0	7ブテン酸ブチル	1.0	—	—
	7	パーフルオロイソノニルエチル アクリレート <sup>○3</sup>	酢酸ビニル	80/20	3000	1.0	エタノール	98.0	7ブテン酸ジイソブチル	1.0	—	—
	8	パーフルオロイソノニルエチルアクリレート	酢酸ビニル	80/20	3000	1.0	エタノール	98.0	7フルワタリルグリコール 酸ブチル <sup>○1</sup>	1.0	—	—
	9	パーフルオロイソノニルエチルアクリレート	ヒドロキシエチル メタクリレート	80/20	3000	1.0	エタノール	98.0	7ブテン酸ジイソブチル	1.0	—	—
	10	パーフルオロイソノニルエチルアクリレート	ヒドロキシエチル メタクリレート	80/20	3000	1.0	プロパノール	98.0	7フルワタリルグリコール 酸ブチル <sup>○1</sup>	1.0	—	—

【0042】

\* \* 【表4】

		溶 水 剤 組 成 物 の 組 成										
		(a) 成 分					(b) 成分		(c)成分		その他	
		フッ素基含有モノマー	共重合モノマー	両モノマーのモル比	分子量	配合量 <sup>○1</sup> (重量%)	成分	配合量 <sup>○1</sup> (重量%)	成分	配合量 <sup>○1</sup> (重量%)	成分	配合量 <sup>○1</sup> (重量%)
実 施 例	11	パーフルオロイソノニルエチルアクリレート	ヒドロキシエチルメタクリレート	80/20	3000	1.0	エタノール	98.0	7-フル酸ブチル	1.0	—	—
	12	パーフルオロイソノニルエチルアクリレート	無水マレイン酸	80/20	3000	1.0	エタノール	98.0	7-ブテン酸シブチル	1.0	—	—
	13	パーフルオロオクチルエチルメタクリレート <sup>○4</sup>	酢酸ビニル	80/20	3000	1.0	エタノール	98.0	7-ブテン酸ジイソブチル	1.0	—	—
	14	パーフルオロオクチルエチルメタクリレート	ヒドロキシエチルメタクリレート	80/20	3000	1.0	プロパノール	98.0	7-フルワタリルグリコール酸ブチル <sup>○1</sup>	1.0	—	—
	15	パーフルオロオクチルエチルメタクリレート	ヒドロキシエチルメタクリレート	80/20	3000	1.0	エタノール	98.0	7-ブテン酸ジイソブチル	1.0	—	—
	16	パーフルオロオクチルエチルメタクリレート	無水マレイン酸	80/20	3000	1.0	エタノール	98.0	7-フルワタリルグリコール酸ブチル <sup>○1</sup>	1.0	—	—
	17	パーフルオロイソノニルヒドロキシエチルアクリレート <sup>○5</sup>	酢酸ビニル	80/20	3000	1.0	エタノール	98.0	7-フル酸ブチル	1.0	—	—
	18	パーフルオロイソノニルヒドロキシエチルアクリレート	ヒドロキシエチルメタクリレート	80/20	3000	1.0	プロパノール	98.0	7-ブテン酸ブチル	1.0	—	—
	19	パーフルオロイソノニルヒドロキシエチルアクリレート	ヒドロキシエチルメタクリレート	80/20	3000	1.0	エタノール	98.0	7-ブテン酸ジイソブチル	1.0	—	—
	20	パーフルオロイソノニルヒドロキシエチルアクリレート	無水マレイン酸	80/20	3000	1.0	エタノール	98.0	7-フルワタリルグリコール酸ブチル <sup>○1</sup>	1.0	—	—

【0043】

【表5】

撥水剤組成物の組成											
(a) 成分						(b) 成分		(c) 成分		その他の成分	
	フッ素基含有モノマー	共重合モノマー	両モノマーのモル比	分子重	配合量 <sup>①</sup> (重量%)		配合量 <sup>①</sup> (重量%)		配合量 <sup>①</sup> (重量%)		配合量 <sup>①</sup> (重量%)
実施例	21	パーフルオロアルキルエーテル <sup>②</sup> フッ素化アクリレート	酢酸ビニル	80/20	3000	1.0	エタノール 98.0	7-ベンゼンジアザフル	1.0	—	—
	22	パーフルオロアルキルエーテル <sup>②</sup> フッ素化アクリレート	ヒドロキシフル マタクリレート	80/20	3000	1.0	プロパノール 98.0	フルマタリルグリコール 酸エステル <sup>③</sup>	1.0	—	—
	23	パーフルオロアルキルエーテル <sup>②</sup> フッ素化アクリレート	ヒドロキシフル マタクリレート	80/20	3000	1.0	エタノール 98.0	7-ベンゼンジアザフル	1.0	—	—
	24	パーフルオロアルキルエーテル <sup>②</sup> フッ素化アクリレート	無水マレイン酸	80/20	3000	1.0	エタノール 98.0	7-ベンゼンジアザフル	1.0	—	—
比較例	1	パーフルオロアルキル アクリレート <sup>②</sup>	酢酸ビニル	80/20	3000	1.0	エタノール 93.0	7-ベンゼンジアザフル	6.0	—	—
	2	パーフルオロアルキルアクリレート	ヒドロキシフル マタクリレート	80/20	3000	1.0	エタノール 99.0	—	—	—	—
	3	パーフルオロアルキルアクリレート	ヒドロキシフル マタクリレート	80/20	3000	1.0	エタノール 93.0	7-ベンゼンジアザフル	6.0	—	—
	4	パーフルオロアルキルアクリレート	ヒドロキシフル マタクリレート	80/20	3000	1.0	プロパノール 93.0	フルマタリルグリコール 酸エステル <sup>③</sup>	6.0	—	—
	5	パーフルオロアルキルアクリレート	無し	100/0	3000	1.0	—	7-ベンゼンジアザフル	1.0	トリメチルトン	98.0
	6	パーフルオロアルキルアクリレート	無し	100/0	3000	1.0	—	7-ベンゼンジアザフル	1.0	トリクロエタン	98.0

【0044】

\* \* 【表6】

		撥水剤組成物の組成										
		(a) 成分					(b) 成分	配合量 <sup>①</sup> (重量%)	(c)成分	配合量 <sup>①</sup> (重量%)	その他の成分 <sup>①</sup> (重量%)	
		フッ素基含有モノマー	共重合モノマー	両モノマーのモル比	分子重	配合量 <sup>①</sup> (重量%)						
比較例	7	パーフルオロアルキルアクリレート	ヒドロキシフルマタクリレート	80/20	3000	1.0	—	—	—	—	トリクロエタン	99.0
	8	パーフルオロアルキルアクリレート	無し	100/0	3000	1.0	—	—	—	—	トリクロエタン	99.0
	9	パーフルオロイソニルエーテルアクリレート <sup>②</sup>	酢酸ビニル	80/20	3000	1.0	エタノール	93.0	7-ベンゼンジアザフル	6.0	—	—
	10	パーフルオロイソニルエーテルアクリレート	ヒドロキシフルマタクリレート	80/20	3000	1.0	エタノール	99.0	—	—	—	—
	11	パーフルオロイソニルエーテルアクリレート	ヒドロキシフルマタクリレート	80/20	3000	1.0	エタノール	93.0	7-ベンゼンジアザフル	6.0	—	—
	12	パーフルオロイソニルエーテルアクリレート	ヒドロキシフルマタクリレート	80/20	3000	1.0	プロパノール	93.0	フルマタリルグリコール酸エステル <sup>③</sup>	6.0	—	—
	13	パーフルオロイソニルエーテルアクリレート	無し	100/0	3000	1.0	—	—	7-ベンゼンジアザフル	1.0	トリメチルトン	98.0
	14	パーフルオロイソニルエーテルアクリレート	無し	100/0	3000	1.0	—	—	7-ベンゼンジアザフル	1.0	トリクロエタン	98.0
	15	パーフルオロイソニルエーテルアクリレート	ヒドロキシフルマタクリレート	80/20	3000	1.0	—	—	—	—	トリクロエタン	99.0
	16	パーフルオロイソニルエーテルアクリレート	無し	100/0	3000	1.0	—	—	—	—	トリクロエタン	99.0
	17	パーフルオロアルキルアクリレート <sup>②</sup>	酢酸ビニル	80/20	3000	1.0	エタノール	93.0	7-ベンゼンジアザフル	6.0	—	—

【0045】

【表7】

撥水剤組成物の組成										
(a) 成分						(b) 成分		(c) 成分		その他
フッ素基含有モノマー		共重合モノマー	両モノマーのモル比	分子量	配合量 <sup>*1</sup> (重量%)	配合量 <sup>*1</sup> (重量%)		配合量 <sup>*1</sup> (重量%)		配合量 <sup>*1</sup> (重量%)
比較例	18	パーフルオロオクチルエチルメタクリレート	ヒドロキシエチルメタクリレート	80/20	3000	1.0	エタノール	99.0	—	—
	19	パーフルオロオクチルエチルメタクリレート	ヒドロキシエチルメタクリレート	80/20	3000	1.0	エタノール	93.0	アジピン酸ジイソブチル	6.0
	20	パーフルオロオクチルエチルメタクリレート	ヒドロキシエチルメタクリレート	80/20	3000	1.0	プロパノール	93.0	アセト酢酸 <sup>*2</sup>	6.0
	21	パーフルオロオクチルエチルメタクリレート	無し	100/0	3000	1.0	—	—	アジピン酸 <sup>*3</sup>	1.0
	22	パーフルオロオクチルエチルメタクリレート	無し	100/0	3000	1.0	—	—	アジピン酸 <sup>*3</sup>	1.0
	23	パーフルオロオクチルエチルメタクリレート	ヒドロキシエチルメタクリレート	80/20	3000	1.0	—	—	—	トリクロエタン
	24	パーフルオロオクチルエチルメタクリレート	無し	100/0	3000	1.0	—	—	—	トリクロエタン

【0046】注)

\*1: 撥水剤組成物全量に対する重量%

\*2: パーフルオロオクチルエチルアクリレート  $C_8F_{17}C_2H_4OCOCH=CH_2$ \*3: パーフルオロイソノニルエチルアクリレート  $(CF_3)_2CF(CF_2)_6C_2H_4OCOCH=CH_2$ \*4: パーフルオロオクチルエチルメタクリレート  $C_8F_{17}C_2H_4OCOC(CH_3)=CH_2$ 

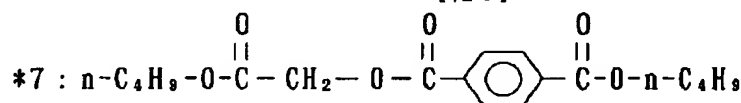
\*5: パーフルオロイソノニルヒドロキシエチルアクリレート

20 \*6: パーフルオロオクチルスルホニルプロピルアミノエチルアクリレート

 $C_8F_{17}SO_2N(C_2H_5)C_2H_4OCOCH=CH_2$ 

【0047】

\* 【化4】



【0048】

【表8】

		撥水処理方法	撥 水 性				シミ残り
			ポリエステル		木 綿		
			撥水性	持続性	撥水性	持続性	
実 施 例	1	エアゾル法	100	100	90	90	5
	2	エアゾル法	100	100	90	90	5
	3	エアゾル法	100	100	90	90	5
	4	トリガー法	100	100	90	90	5
	5	トリガー法	100	100	90	90	5
	6	トリガー法	100	100	90	90	5
	7	エアゾル法	100	100	90	90	5
	8	エアゾル法	100	100	90	90	5
	9	エアゾル法	100	100	90	90	5
	10	トリガー法	100	100	90	90	5
	11	トリガー法	100	100	90	90	5
	12	トリガー法	100	100	90	90	5
	13	エアゾル法	100	100	90	90	5
	14	エアゾル法	100	100	90	90	5
	15	エアゾル法	100	100	90	90	5
	16	トリガー法	100	100	90	90	5
	17	トリガー法	100	100	90	90	5
	18	トリガー法	100	100	90	90	5
	19	エアゾル法	100	100	90	90	5
	20	エアゾル法	100	100	90	90	5
	21	エアゾル法	100	100	90	90	5
	22	トリガー法	100	100	90	90	5
	23	トリガー法	100	100	90	90	5
	24	トリガー法	100	100	90	90	5

		攪水処理方法	攪 水 性				シミ残り
			ポリエステル		木 綿		
			攪水性	持続性	攪水性	持続性	
比 較 例	1	エアゾル法	90	90	70	60	5
	2	エアゾル法	100	70	80	50	5
	3	エアゾル法	90	90	70	70	5
	4	エアゾル法	90	80	80	70	5
	5	エアゾル法	100	100	90	80	3
	6	エアゾル法	100	100	90	80	3
	7	エアゾル法	100	80	80	70	2
	8	エアゾル法	90	70	80	70	2
	9	エアゾル法	90	90	70	60	5
	10	エアゾル法	100	70	80	50	5
	11	エアゾル法	90	90	70	70	5
	12	エアゾル法	90	80	80	70	5
	13	エアゾル法	100	100	90	80	3
	14	エアゾル法	100	100	90	80	3
	15	エアゾル法	100	80	80	70	2
	16	エアゾル法	90	70	80	70	2
	17	エアゾル法	90	90	70	60	5
	18	エアゾル法	100	70	80	50	5
	19	エアゾル法	90	90	70	70	5
	20	エアゾル法	90	80	80	70	5
	21	エアゾル法	100	100	90	80	3
	22	エアゾル法	100	100	90	80	3
	23	エアゾル法	100	80	80	70	2
	24	エアゾル法	90	70	80	70	2

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例で用いた攪水度試験装置の正面図である。

【図2】スプレーノズルの拡大図であり、(a)は正面図、(b)は底面図である。

【符号の説明】

1 ガラス漏斗

2 漏斗保持具

3 ゴムチューブ

4 スプレーノズル

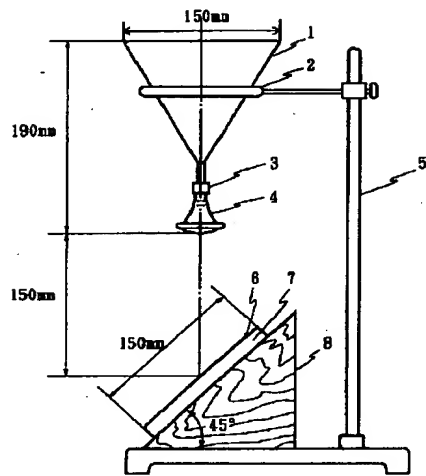
5 スタンド

6 試験片

7 試験片保持枠

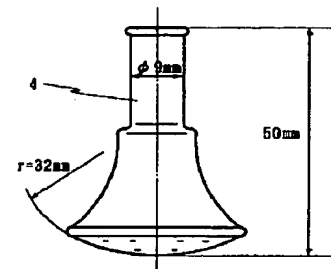
40 8 木製保持具

【図1】



【図2】

( a )



( b )

